

Микро- и наноструктуры фрактального типа и их влияние на практически значимые свойства кристаллических и керамических материалов на основе оксидных соединений ниобия и тантала

М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.Б. Щербина

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананева
КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, Россия
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru*

Исследованы процессы образования периодических микро- и наноструктур фрактального типа при неравновесной кристаллизации кристаллов ниобата лития и обработке керамик Ta_2O_5 и Nb_2O_5 концентрированными световыми потоками во взаимосвязи с формированием принципиально новых физических характеристик.

Fractal micro- and nanostructures and their influence on significant properties of crystalline and ceramic oxide compounds of niobium and tantalum

M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, O.B. Scherbina

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the RAS, 184209, Apatity, Russia

The formation of periodic fractal micro- and nanostructures were studied at nonequilibrium crystallization of lithium niobate crystals and treatment of Ta_2O_5 and Nb_2O_5 ceramics by focused light beam in correlation with appearance of qualitatively new physical characteristics.

Взаимосвязанное изучение особенностей макро, микро- и наноструктуры и свойств кристаллических фаз представляет существенный интерес и является одним из самых актуальных направлений современного материаловедения, физики и химии твердого тела. Эти исследования имеют важное прикладное значение, поскольку именно морфологические особенности макро-, микро- и наноструктур, а также их размерность во многом определяют физические характеристики твердотельных материалов. Дальнейшее развитие науки о материалах во многом базируется на закономерностях структурообразования, проявляющихся в материалах, состоящих из объектов, имеющих размерность в интервале порядка $10^{-9} \div 10^{-4}$ метра. Именно они «программируют» многие практически значимые свойства твердотельных материалов в процессе их образования. Поэтому изучение структуры вещества с точки зрения его микро- и наноразмерности требует перехода от традиционного материаловедения, базирующегося на рассмотрении триады «состав – структура – свойства» к подходу, определяемому положением «состав – фрактальная микро- и наноструктура – свойства». Методы фрактальной геометрии, в отличие от классической кристаллографии позволяют вести исследование сильно разупорядоченных структур при соблюдении условия повторяемости элементов. Общей характеристикой фрактальных структур является то, что они формируются, как правило, вдали от термодинамического равновесия, т.е. это диссипативные структуры, возникающие при достаточно высоких потоках энергии. Благодаря этому система становится активной и приобретает способность к автономному образованию сложных структур.

Нами проведено исследование процессов образования периодических микро- и наноструктур фрактального типа (в области масштабов 1 нм - 100 мкм) при неравновесной (в условиях больших периодически изменяющихся градиентов температуры и концентрации легирующей добавки на фронте кристаллизации) кристаллизации легированных редкоземельными элементами (РЗЭ: Er, Gd, Pr, Ne, Tb, Ce...) и щелочноземельными (Mg, Zn) оптических кристаллов ниобата лития и обработке керамик на основе пентаоксидов ниобия и тантала (Ta_2O_5 и Nb_2O_5) концентрированными световыми потоками (КСП), во взаимосвязи с формированием принципиально новых

физических характеристик. При этом градиенты температур в керамическом образце при обработке концентрированным световым потоком могут достигать ~ 500 град/мм.

Были проведены сравнительные исследования доменной микро- и наноструктуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$, выращенных в стационарных и нестационарных условиях. Показано, что в катионной подрешетке легированного РЗЭ кристалла ниобата лития формируется сверхструктурная подрешетка кластерных дефектов с шагом в несколько периодов трансляции. Исследованы доменная структура, статические и динамические пьезоэлектрические, диэлектрические свойства и проводимость кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{PЗЭ}$, выращенных в стационарных и нестационарных условиях, в температурной области $\sim 290\text{-}840$ К и широком диапазоне частот. Объяснены причины неустойчивости электрофизических характеристик легированных РЗЭ кристаллов ниобата лития в практически значимой области температур (290 - 400К). Показано, что аномалии обусловлены релаксацией спонтанной поляризации и точечных дефектов, взаимодействующих с периодическими доменными границами и границами периодических наноструктур в полидоменном кристалле ниобата лития с развитой микро- и наноструктурой. Было показано, что конкретные величины наблюдаемых аномалий и кинетика происходящих процессов определяются реальной фрактальной структурой кристаллических образцов ниобата лития.

Нами показано, что на тепловое расширение пентаоксидов ниобия (Nb_2O_5) и тантала (Ta_2O_5) влияют условия их обработки высокоэнергетическими КСП. После такой обработки на кривой теплового расширения появляются аномальные участки с нулевым, а иногда и отрицательным температурным коэффициентом линейного расширения. При обработке КСП в условиях сверхвысоких температурных градиентов (до 500 град/мм) в пентаоксидах ниобия и тантала происходит образование сложных неравновесных микро- и наноструктур («микро- и нано-трещин») фрактального типа. Образование таких структур приводит к изменению механизмов (демпфированию) теплового расширения, что позволило создать многослойные керамические материалы защитным покрытием, способные противостоять без разрушения резким циклическим перепадам температур и обеспечивающими чистоту термохимической обработки высокочистых соединений. При этом модуль Юнга и, соответственно, прочность керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с увеличением интенсивности КСП, воздействующего на образец, увеличивается. При этом в керамиках Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , обработанных КСП, возникает макроскопическая анизотропия механических свойств, что вносит дополнительный вклад в повышение термостойкости керамического изделия.

Математическое моделирование распределения напряжений в слоистом керамическом материале с основой из кварцевой керамики и двухсторонним защитным покрытием из пентаоксида ниобия (тантала) показало, что разделение слоя основы на фрагменты (уменьшение площади непрерывной границы между слоями) и сглаживание острых углов у фрагментов основы приводят к снижению напряжений на границе раздела между основой и покрытием и повышению термостойкости. Причем, только совокупное использование технологических приемов (использование слоистой керамики, подбор материала основы и покрытия, обработка материала покрытия КСП с формированием микро- и наноструктур фрактального типа и образованием частично островной кристаллической структуры Nb_2O_5 , демпфирующих тепловое расширение, разбиение материала основы на фрагменты со сглаженными углами, возникновение анизотропии механических свойств по глубине материала покрытия) имело синергетический эффект и позволило создать керамические контейнеры с высокой стойкостью к тепловым ударам в широком диапазоне температур от комнатной температуры до 1000°C).